

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-273977

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

(21)Application number : 05-064125

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 23.03.1993

(72)Inventor : OTA NOBUYASU

IMAI TOYOKO

SAITO JUN

(54) PRODUCTION OF TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a toner for developing electrostatic charge image having excellent fixing and developing properties and superior durability by wet-pulverizing a polyolefin wax in a polymerizable monomer in advance, thereafter adding a colorant to the monomer contg. the polyolefin wax, mixing them with each other, then dispersing the mixture in water and suspension-polymerizing the dispersed monomer composition.

CONSTITUTION: The polymer toner is produced by dispersing and suspending a monomer composition contg. at least a polymerizable monomer, a colorant and a polyolefin wax in a vessel contg. water and granulating and polymerizing the monomer composition. At this time, the polyolefin wax is subjected to wet-pulverization in the polymerizable monomer before adding the colorant. The coarse granules of the polyolefin wax to be pulverized which have preferably about 50 to 150 μ m particle size are mixed with and dispersed in the liquid polymerizable monomer and thereafter pulverized into fine granules preferably having sufficiently small particle size by applying force such as compression and knife-smoothing action, etc. Thus the liquid dispersion contg. the polyolefin wax uniformly dispersed in the polymerizable monomer can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2861719

[Date of registration]

11.12.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(11)特許出願公開番号

特開平6-273977

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

技術表示箇所

381

384

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 10 頁)

(71)出願人 000229117

(72)発明者 太田 信保

(72) 發明者 今井 豊子

(72)発明者 齊藤 純

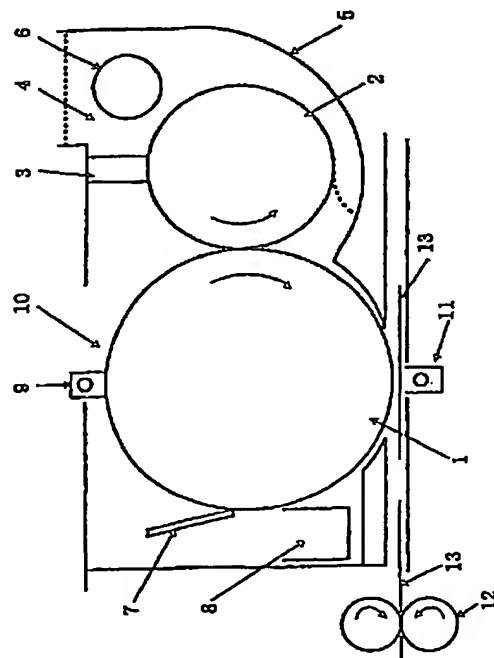
(74)代理人 弁理士 長谷川 芳樹 (外4名)

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 重合性単量体中であらかじめポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、着色剤を添加し混合、分散し、懸濁重合させて静電荷像現像用トナーを製造する。

【効果】 ポリオレフィンワックスを含有する重合トナー中の各構成成分（着色剤等）の分散性の向上に基づき、定着性および現像性に優れ、しかも感光体や現像ブレードへのフィルミングのない耐久性能に優れた重合トナーが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合により静電荷像現像用トナーの構成成分を与える重合性単量体中でポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、着色剤を添加し混合、分散し、懸濁重合させる工程を含むことを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項2】 重合性単量体中でポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、着色剤および帯電制御剤を添加し混合、分散する請求項1記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項3】 あらかじめ重合性単量体中で湿式粉碎したポリオレフィンワックスの粒径のD50が $5\mu\text{m}$ 以下、D90が $15\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項4】 密度 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、直径 0.5mm 以上のビーズを充填した高速ビーズミルを用いて、ポリオレフィンワックスを重合性単量体液中で湿式粉碎する請求項1、2又は3記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等によって形成される静電荷像を現像するためのトナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等で形成された電氣的潜像は、次いでトナーを用いて現像されてトナー画像が形成され、必要に応じて紙等の転写材にこのトナー像が転写された後、該トナー像は該転写材等に定着される。

【0003】トナー像の定着法としては、加熱、加圧、溶剤蒸気等を用いる種々の方式があるが、一般に加熱定着法が多く、多くの点で実利的であり、特に加熱ローラー定着器等による接触型加熱定着法は、熱効率がよく、比較的低温の熱源で定着できることから、広範囲に用いられている。従って、一般に、このような加熱ローラー定着器により確実に定着し得るトナーは望ましいトナーである。

【0004】上記した接触加熱型熱定着方式においては、加熱ローラー等の加熱体の表面がトナーに接触しトナーを溶解させることにより定着が行われるため、該加熱体の表面に溶解したトナー或いは半熔融のトナーの一部が付着して、後続の転写紙等に転写されるオフセット現象が生じやすい。このオフセット現象は、通常、加熱によって熔融したトナーの粘弾性が適当でなく過小である場合に生じる。このようなオフセット現象を防止するためには、トナー自体にオフセットを防止する特性を付与することが望ましい。このような非オフセット性トナーを得るための一手段として、トナーの構成成分である重合体中に、着色剤、帯電制御剤等と共にオフセット防

止剤を含有させることが知られている。

【0005】従来、静電荷像現像用のトナーは、一般に、熱可塑性樹脂中に着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤等を加熱溶解、混合して均一に分散させた後、粉碎、分級することにより製造されてきた。

【0006】この製造方法（粉碎法）によれば、通常は良好な特性を有するトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択に制限がある。例えば、熱可塑性樹脂中に着色剤等を加熱溶解、混合した組成物が、経済的に使用可能な製造装置で粉碎、分級し得るものでなくてはならない。この要請から、粉碎法においては、加熱溶解、混合した組成物を十分に脆くせざるをえない。このため、実際に上記組成物を粉碎する際に、広範囲の粒子径分布が形成され易く、特に、微粉碎された粒子が比較的大きな割合で生成するという問題が生じる。

【0007】また、この粉碎法においては、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤等の固体微粒子を樹脂中に均一に分散することが、通常は容易ではない。この固体微粒子の分散の程度によっては、かぶりの増大、画像濃度の低下の原因になるため、この分散の程度には充分な注意を払わなければならない。

【0008】更に、粉碎法における上記分散性の不均一さは、トナーの流動性、摩擦帯電性等に大きく影響し、トナーの現像性、耐久性能等を左右する。

【0009】一方、上記した粉碎法の問題点を克服するために、懸濁重合によるトナーの製造方法が提案されている。この懸濁重合法においては、重合性単量体に、着色剤、帯電制御剤、オフセット防止剤、重合開始剤等を均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、通常は懸濁安定剤を含有する水相中に投入し、高剪断力を有する混合装置を用いて分散、造粒した後、重合させてトナー粒子を形成させる。

【0010】この懸濁重合法は、粉碎工程を必要としないため、粉碎によるトナーの破断面の不均質さ、あるいは微粒子の生成という粉碎工程に基づく問題点を解消でき、且つ、これにより形成されたトナーの形状は球状であるため、トナー製造方法として好ましい方法である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】懸濁重合法により得られるトナーは、水相中に分散された単量体液滴（単量体組成物粒子）が重合されることにより形成されるものであるため、形成されるトナー粒子は、単量体液滴の状態に大きく左右される。即ち、懸濁重合法においては、単量体液滴をいかに均質なものにすることが重要となる。

【0012】特に、オフセット防止剤として一般的に用いられているポリオレフィンワックスは、常温では重合性単量体に不溶の物質であることが多く、重合性単量体中に均一に分散し難いため、オフセット防止剤を含有するトナーを懸濁重合法により製造しようとする、オフ

セット防止剤を含有しないトナー粒子や極端にオフセット防止剤の含有量の多いトナー粒子が生成し不均質トナーとなり易い。その結果、このようなオフセット防止剤の添加は、トナー特性、特に耐オフセット性を低下させ、更には現像ブレードや感光体へのフィルミングを発生させ、定着特性、現像性、耐久性能の変動、劣化をもたらすという欠点がある。

【0013】このような欠点を解消するため、重合法トナーを製造する際、重合性単量体にポリオレフィンワックスおよび着色剤等のトナーの構成成分となすべき物質を混合分散、或いは溶解させた後、重合に供する方法が提案されている。

【0014】しかしながら、このような混合・分散法は、ポリオレフィンワックスを単量体液滴中に均一に分散させるためには充分でなかった。

【0015】本発明の目的は、以上の如き問題点を解決した重合トナーの製造方法を提供することにある。

【0016】本発明の他の目的は、定着性が良好で、且つ、現像性に優れた重合トナーを与えるトナーの製造方法を提供することにある。

【0017】本発明の更に他の目的は、感光体や現像ブレードへのフィルミングのない耐久性能に優れた重合トナーの製造方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、従来の混合・分散法において均質なトナーが得られなかったのは、ポリオレフィンワックスの分散処理の際、トナー粒子径に比較して充分小さな粒子径単位に分散できなかったり、カーボンブラック等の着色剤の表面にポリオレフィンワックスが付着して着色剤が凝集し易くなるためであることを見出した。本発明者らは更に研究を続けた結果、重合性単量体中であらかじめポリオレフィンワックスを湿式粉碎して、該ポリオレフィンワックスを重合性単量体中に均一に分散させた後に、着色剤（必要に応じて、帯電制御剤等の、その他のトナー構成成分）を混合分散或いは溶解することにより、重合トナー中の各添加成分の分散性が顕著に向上することを見出した。

【0019】本発明の重合トナー製造方法はこのような知見に基づくものであり、より詳しくは、重合性単量体中にポリオレフィンワックスと、着色剤とを少なくとも含む重合性単量体組成物を懸濁重合する重合トナーの製造方法であって、あらかじめ重合性単量体中でポリオレフィンワックスを湿式粉碎する工程を含むことを特徴とするものである。

【0020】本発明においては、重合性単量体中であらかじめポリオレフィンワックスを、一定の条件下で（所望のトナー粒子径と比較して）充分小さな粒子径に湿式粉碎して、該ポリオレフィンワックスを重合性単量体中に均一に分散した後に、着色剤および帯電制御剤（必要

に応じて、その他のトナー構成成分）を混合分散或いは溶解することが、重合トナー中の各添加成分の分散性を更に向上させる点から好ましい。

【0021】以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

【0022】（トナーの製造方法）本発明のトナーの製造方法においては、重合性単量体と、着色剤と、ポリオレフィンワックスとを少なくとも含む（必要に応じて、更に荷電制御剤、架橋剤、重合開始剤その他の添加剤を含有する）単量体組成物を、水相中へ分散・懸濁して、造粒・重合することにより重合トナーが得られるが、前記重合性単量体に着色剤を添加する前に、該重合性単量体中で上記ポリオレフィンワックスを湿式粉碎することが必要である。

【0023】（湿式粉碎）本発明の湿式粉碎においては、液状の重合性単量体に被粉碎物であるポリオレフィンワックスの粗粒物（好ましくは粒径50～150 μ m程度）を混合、分散させた後、圧縮、剪断およびへらなどで作用等の機械的な力を作用させて、ポリオレフィンワックスを（好ましくは、トナーの粒径に比較して十分に小さな粒径まで）粉碎し、ポリオレフィンワックスが均一に重合性単量体中に分散した分散液を得ることが好ましい。

【0024】本発明においては、より具体的には、円筒状の容器に球状のメディアを充填し、アジテーターシャフトを用いて高速回転させメディアを運動させた中に、重合性単量体とポリオレフィンワックスとの分散液をポンプ等を使用して供給することにより、回分式または連続的に粉碎することが好ましい。

【0025】一般に、固形物の粉碎には、ターボミル、ジェットミル等を用いる乾式粉碎も使用可能であるが、粉碎による到達粒径が大きいこと、あるいは粉碎時の発熱による固化や再凝集が起こり、結果として粒径分布が広くなるというような問題があり、目的とする粒径の粉碎物を得ることが困難である。

【0026】これに対して、本発明で用いる湿式粉碎においては、上述したような乾式粉碎における問題点がないため、ポリオレフィンワックスが均一に重合性単量体中に分散した分散液が容易に得られる。

【0027】本発明の湿式粉碎においては、例えば、ボールミル、振動ミル、遊星ミル、高速ビーズミルによる粉碎を用いることが可能であるが、高速ビーズミルによる粉碎を用いることが好ましく、直径0.5mm以上の小粒径のビーズ（好ましくは直径0.5～1.0mm、更に好ましくは直径1.0～3.0mm）を用いた高速ビーズミルによる粉碎を用いることが特に好ましい。ビーズの密度は3g/cm³以上（更には5g/cm³以上）であることが好ましい。ビーズの材質に関しては、ジルコニア、スチール等が好ましく使用される。

【0028】上記高速ビーズミルとしては、具体的には

例えば、アトライタ（三井三池製）、マイティミル（井上製作所製）、ダイヤモンドファインミル（三菱重工製）、ダイノミル（シンマルエンタープライゼス製）等のミルを用いることが可能である。

【0029】本発明の湿式粉碎においては、上述したようにポリオレフィンワックスを、トナーの粒径に比較して十分に小さな粒径まで粉碎することが好ましいが、より具体的には、あらかじめ重合性単量体中で湿式粉碎したポリオレフィンワックスの粒径のD₅₀が5 μ m以下（更には4 μ m以下）、D₉₀が15 μ m以下（更には10 μ m以下）であることが好ましい。

【0030】ここに、D₅₀とは、SKレーザーミクロンサイザーにて測定した体積粒径分布の累積値50%の値であり、D₉₀とは同90%の値である。

【0031】（単量体組成物の懸濁）本発明においては、重合性単量体と、着色剤と、ポリオレフィンワックスとを少なくとも含む上記単量体組成物に必要に応じて重合開始剤を加えた後、通常は分散安定剤を含有する水相中に該単量体組成物を分散・懸濁させて単量体組成物粒子を形成（造粒）する。

【0032】この懸濁方法としては、通常の攪拌機、ホモミキサー、ホモジナイザー等を用いて微小粒子を造粒する方法を用いることが好ましい。この際、単量体組成物粒子（液滴）が所望のトナー粒子のサイズ（一般に30 μ m以下、好ましくは12 μ m以下の大きさ）を有する様に攪拌速度、時間を調整し、その後は分散安定剤（例えば、ポリビニルアルコール）の作用等によりほぼその状態が維持されるように、攪拌を粒子の沈降が防止される程度に行なうことが好ましい。

【0033】上述したように、重合性単量体に着色剤、ポリオレフィンワックス等のトナー構成成分を溶解、分散した混合液を水分散液媒中に小液滴として分散させるために、通常は高剪断の攪拌が行われるが、これは任意のホモミキサー、ホモジナイザー等により行うことができ、その剪断力は、所望の液滴粒径の範囲に造粒される程度の力であれば充分である。

【0034】上記着色剤と重合性単量体等からなる分散質（単量体組成物）と、水系分散媒（水相）との割合は特に限定はないが、分散媒中での液滴形成の容易性、ならびに重合反応中での粒子の分散安定性を考慮すると、系中の分散質濃度は5～50重量%程度（更には20～30重量%程度）の範囲が望ましい。

【0035】（重合）本発明においては、重合温度は用いる触媒によって異なるが、一般に（触媒の10時間半減期温度）～（10時間半減期温度より10～15℃高い温度）に設定して単量体組成物の重合を行なうことが好ましい。

【0036】重合反応終了後、例えば、通常行う酸洗い、水洗いにより粒子表面に残留している分散安定剤（例えば、ポリビニルアルコール、難水溶性金属塩）を

除去した後、脱水、乾燥によりトナー粒子を得ることができる。

【0037】以上において、本発明の重合トナー製造方法の概要について説明したが、次に、上記単量体組成物を構成する各成分について説明する。

【0038】（重合性単量体）本発明で使用される重合性単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレン等の芳香族ビニル単量体類、アクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の不飽和アクリル酸エステル類および不飽和メタアクリル酸エステル類、ブタジエン、イソプレン等の共役ジオレフィン類等を例示することができる。上記の単量体は単独で、あるいは2種以上混合して使用することができる。

【0039】（ポリオレフィンワックス）本発明においては、上記重合性単量体中で湿式粉碎されるポリオレフィンワックスの種類は特に限定されないが、それ自体の物性として、上記単量体またはそれより形成される重合体に対する相溶性が大きいものが望ましい。このポリオレフィンワックスとして非常に高融点のものを用いることが望ましい。より具体的には、数平均分子量が1000～4500程度のポリオレフィン、特に数平均分子量が2000～6000程度のポリオレフィンが好ましく用いられる。

【0040】上記ポリオレフィンワックスとしては、その軟化点が100～180℃のもの、特に130～160℃のものが好ましく用いられる。

【0041】このようなポリオレフィンワックスの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のオレフィン重合体を挙げることができ、これらのうち特にポリプロピレンが好ましく用いられる。

【0042】本発明においてオフセット防止剤として有効に用いられるポリオレフィンワックスには、低分子量オレフィン共重合体が包含される。このような低分子量オレフィン共重合体としては、オレフィンのみを単量体成分とするオレフィン共重合体、又はオレフィンとオレフィン以外の化合物を単量体成分とするオレフィン共重合体であって、比較的分子量の小さいもの（好ましくは数平均分子量が1000～4500程度、更に好ましくは2000～6000程度）を用いることが好ましい。

【0043】上記オレフィン重合体又はオレフィン共重合体を構成する単量体成分としてのオレフィンは、特に限定されないが、例えばエチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オ

クテン-1、ノネン-1、デセン-1、及び不飽和結合位置を異にする上記オレフィンの異性体、並びに例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等の、アルキル基からなる分岐鎖を有する上記オレフィンの誘導体、その他のオレフィンを包含する。

【0044】上述のオフセット防止剤としてのポリオレフィンワックスは、重合組成物の単量体100重量部に対して1~10重量部、更には2~5重量部の割合で用いることが好ましい。この割合が1重量部未満では、オフセット防止効果が不十分、不確実となり易く、又10重量部を越えると、得られるトナーの帯電性及び流動性が悪影響を受け易くなる。

【0045】(着色剤)本発明で使用される着色剤としては、例えば、カーボンブラック、ニグロシンベース、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、オリエントオイルレッド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート等の染、顔料類；鉄、コバルト、ニッケル、三二酸化鉄、四三酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル当の磁性粒子を例示することができる。本発明においては、重合性単量体100重量部に対して、カーボンブラック等の染顔料は1~20重量部、更には3~10重量部の割合で用いることが好ましい。磁性粒子については、10~70重量部、更には20~50重量部用いることが好ましい。

【0046】(帯電制御剤)本発明においては、分散質として、上記重合性単量体、ポリオレフィンワックスおよび着色剤に加えて、得られるトナーの帯電性を良好にする目的で、各種の帯電制御剤を添加することが望ましい。本発明で使用される帯電制御剤としては、例えば、TRH、T-77、T-37、TP-415、TP-302、(以上保土ケ谷化学(株)製)；S-32、S-34、S-37、E-82、E-84、N-01、N-02、N-03、N-11、P-51、AFP-B(以上オリエント化学工業(株)製)；を例示することができる。本発明においては、重合性単量体100重量部に対して、帯電制御剤を0.1~5重量部、更には0.5~2重量部の割合で用いることが好ましい。

【0047】(添加剤)本発明においては、必要に応じて、任意の油性開始剤、分子量調整剤、架橋性単量体、等の添加剤を使用することができる。これらの添加剤は、例えば、重合性単量体中でポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、該重合性単量体中に添加することが可能である。

【0048】(開始剤)本発明で使用される油性開始剤としては、使用される単量体に可溶なものを用いることが好ましい。より具体的には、例えば、メチルエチルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパー

オキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシド、2-エチルヘキサノエート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-tert-ブチルジパーオキシソフタレート等の過酸化化合物類、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物を例示することができる。本発明においては、重合性単量体100重量部に対して、開始剤を0.5~10重量部、更には2~5重量部の割合で用いることが好ましい。

【0049】(分子量調整剤)本発明で必要に応じて使用される分子量調整剤としては、例えば、tert-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類を例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合開始以前、あるいは、重合の途中で添加することができる。本発明においては、重合性単量体100重量部に対して、分子量調整剤を0.1~10重量部、更には1~5重量部の割合で用いることが好ましい。

【0050】(架橋性単量体)本発明で必要に応じて使用される架橋性単量体としては、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の2個以上のビニル基を有するビニル化合物等の多官能性単量体類を例示することができる。これらの架橋性単量体は、重合開始以前、あるいは、重合の途中で添加することができる。本発明においては、重合性単量体100重量部に対して、架橋性単量体を0.01~10重量部、更には0.1~5重量部の割合で用いることが好ましい。

【0051】更に、本発明においては必要に応じて、着色剤のトナー粒子中への均一分散化を目的としてオレイン酸、ステアリン酸等の滑剤、および/又はシラン系またはチタン系のカップリング剤等の分散助剤を単量体組成物中に存在させても良い。

【0052】(トナー)本発明は、キャリアと共に現像剤を構成するトナーのみならず、キャリアを用いない非磁性一成分現像トナーや、磁性体粉末が分散含有された磁性トナーの製造にも適用することができる。このような場合における磁性体粉末、或いは荷電制御剤等のトナー成分として含有させるべき他の物質は、前記着色剤と同様に、重合組成物中に含有させておくことが可能である。

【0053】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。以下の実施例において、「部」は全て「重量部」を意味する。

【0054】なお、本発明における特性の評価は、以下

の方法で行った。

【0055】（ポリオレフィンワックスの粒径）重合性単量体中にてポリオレフィンワックスを湿式粉碎して得た重合性単量体ポリオレフィンワックス分散液を、分散媒としてのメチルアルコールに加えた後、SKレーザーミクロンサイザー（セイシン企業製）を用いてポリオレフィンワックスの粒径を測定した。

【0056】このSKレーザーミクロンサイザーによる測定においては、以下に示すパラメータを用いた。

【0057】機種：SK-LMS-PRO-7000S
分散媒：メチルアルコール

分散条件：超音波分散処理 10分間

濃度：自動設定

測定時間：30秒

測定分割数：60分割

（体積固有抵抗）重合、乾燥することにより得た重合トナーの体積固有抵抗を、誘電体損測定器（安藤電気製）を用いて測定した。

【0058】この誘電体損測定器による測定においては、以下に示すパラメータを用いた。

機種：TR-10C型（安藤電気製）

周波数：1KHz

温度：30℃

（オフセット温度）市販の電子写真装置（商品名：SF-8500、シャープ社製）を用い通常の電子写真方式により形成した静電荷像を、テストすべき現像剤により現像した後、転写紙（普通紙）に転写し、未定着画像を得た。この未定着画像を、直径40mmφの表面テフロンコート定着ローラーと、直径40mmφのシリコーン

スチレン

n-ブチルメタアクリレート

ポリプロピレンワックス

（ビスコール550P、三洋化成製）

上記の成分を、密度 7.8 g/cm^3 、径 1.5 mm のスチールビーズを充填し、容量 1500 cc 、ディスク周速 10 m/sec に設定した高速ビーズミル（商品名：ダイノミルKDL-PILOT型、シンマルエンタープライゼス社製）に投入して、ポリプロピレンワックスの湿式粉碎を行い、ポリプロピレンワックスが均一に分散された重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液

カーボンブラック

（プリンテックス150T、デグサ社製）

帯電制御剤

（スピロンブラックTRH、保土ケ谷化学製）

2. 2-アゾビスイソブチロニトリル

次に、上記重合性単量体組成物を、ポリビニルアルコールGH-23（日本合成化学工業製）を2重量%溶解した蒸留水に投入し、TK式ホモミキサーを用いて回転数 9000 rpm で高剪断攪拌して、重合性単量体組成物の液滴を造粒した。

ゴム圧着ローラーとからなる定着器を用い、荷重 1 kg 、周速 150 mm/sec の条件にて、定着温度を 150°C より 240°C まで 10°C 間隔で昇温して、オフセット現像の発生温度を調べた。

【0059】（画像特性）耐久試験として、図1に示す現像装置を用いて20,000枚印字（A4）し、画像濃度、カブリの有無、金属製現像ブレードにおける現像剤付着によるフィルミングの有無を目視で観察して評価した。

【0060】画像濃度（ID）の評価は、マクベス反射濃度計（マクベス社製）を用い、画像の「黒べた部」を測定することにより行った。

【0061】画像特性は、次の3段階で評価した。

【0062】（画像濃度）

○：画像濃度が高い（画像濃度が1.2を超える）

△：画像濃度がやや低い（画像濃度=1.0～1.2）

×：画像濃度が低い（画像濃度1.0未満）

（カブリ）

○：カブリが無い

△：カブリが少し見られる

×：カブリが発生する

（耐久性）

○：2万枚印字してもカスレない

△：2万枚印字すると少しカスレる

×：2万枚印字した場合、途中でカスレる

【0063】

【実施例】

実施例1

70部

30部

3部

を調製した。この分散液のポリプロピレンワックスの粒径は、D50が $3.3\text{ }\mu\text{m}$ 、D90が $7.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0064】次いで、この分散液に以下の成分を添加し、高剪断を有する混合機であるTK式ホモミキサー（特殊機化工社製、回転数： 5000 rpm ）を用いて均一分散し、重合性単量体組成物を調製した。

【0065】

5部

1部

2部

【0066】上記により造粒した重合性単量体組成物の液滴を攪拌翼が付いた反応器に入れ、 65°C で8時間 250 rpm で攪拌して重合を行った。

【0067】このようにして得られた分散液について脱水、水洗操作を5回繰り返し、ポリビニルアルコールを

除去した後に乾燥して、平均粒径約 $12\mu\text{m}$ の重合トナー粒子を得た。

【0068】この重合トナー粒子100重量部に、疎水化処理したコロイダルシリカ(R-972(日本アエロジル製))を0.3重量部入れ、ヘンシェルミキサーを用いて混合してトナーを得た。このようにして得られたトナーの体積固有抵抗は、 $1.00 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

【0069】上記トナー5重量部を平均粒径 $80\mu\text{m}$ のキャリアー95重量部と混合して現像剤を作成した。この現像剤を用いて、オフセット温度を測定したところ、 240°C でもオフセット現象は発生しなかった。

【0070】更に、図1に示す市販の非磁性一成分現像方式のレーザービームプリンターを使用して、上記トナーを評価したところ、2万枚の印字(A4)をしても初期の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0071】実施例2

実施例1で用いたポリプロピレンワックス(ビスコール550P)に代えてポリエチレンワックスPE-130(ヘキスト社製)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0072】この際の重合性単量体ポリエチレンワックス分散液中のポリエチレンワックスの粒径は、 D_{50} が $2.8\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $6.5\mu\text{m}$ であった。

【0073】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $12\mu\text{m}$ であった。

【0074】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $1.05 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象も 240°C まで発生しなかった。

【0075】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、実施例1の結果と同様に初期の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0076】実施例3

実施例1で用いた重合性単量体組成(スチレン70部、*n*-ブチルメタアクリレート30部)に代えて、スチレン85部とブチルアクリレート15部とからなる重合性単量体組成を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0077】この際の重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液中のポリプロピレンワックスの粒径は、 D_{50} が $4.0\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $8.7\mu\text{m}$ であった。

【0078】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $12\mu\text{m}$ であった。

【0079】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $3.16 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象も 240°C まで発生しなかった。

【0080】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、実施例1の結果と同様に初期

の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0081】実施例4

実施例1で用いた重合性単量体組成(スチレン70部、*n*-ブチルメタアクリレート30部)に代えて、スチレン70部と、*n*-ブチルアクリレート30部と、架橋剤たるジビニルベンゼン0.3部とからなる重合性単量体組成を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0082】この際の重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液中のポリプロピレンワックスの粒径は、 D_{50} が $3.8\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $8.5\mu\text{m}$ であった。

【0083】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $11\mu\text{m}$ であった。

【0084】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $1.26 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象も 240°C まで発生しなかった。

【0085】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、実施例1の結果と同様に初期の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0086】実施例5

実施例1で用いたカーボンブラック(プリンテックス150T)に代えてBLACK・PEARLS-130(キャボット製)を用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0087】この際の重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液中のポリプロピレンワックスの粒径は、 D_{50} が $3.5\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $8.0\mu\text{m}$ であった。

【0088】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ であった。

【0089】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $2.00 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象も 240°C まで発生しなかった。

【0090】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、実施例1の結果と同様に初期の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0091】実施例6

実施例1で用いたスチールビーズに代えて、高速ビーズミルに密度 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、直径 0.3mm のジルコニアビーズを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0092】この際の重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液中のポリプロピレンワックスの粒径は、 D_{50} が $6.4\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $16.7\mu\text{m}$ であった。

【0093】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $13\mu\text{m}$ であった。

【0094】このトナーを用いて実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $1.00 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象は、 200°C で発

生した。

【0095】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、初期は問題がなかったが、3000枚印字したところで、現像ブレードにフィルミングが生じ、画像はカスレてしまった。

【0096】実施例7

実施例1で用いたスチールビーズに代えて、高速ビーズミルに密度 1.6 g/cm^3 、直径 1.5 mm のガラスビーズを用いた以外は、実施例1と同様にして重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0097】この際の重合性単量体ポリプロピレンワックス分散液中のポリプロピレンワックスの粒径は、D50が $8.6\text{ }\mu\text{m}$ 、D90が $24.9\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0098】また、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $16\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0099】このトナーを分級して平均粒径を $12\text{ }\mu\text{m}$ とした後、実施例1と同様の評価を行った。体積固有抵抗は $1.26 \times 10^{11}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象は、 180°C で発生した。

【0100】更に、実施例1と同様に2万枚印字したところ、初期は問題がなかったが、2000枚印字したところで、現像ブレードにフィルミングが生じ、画像はカスレてしまった。

【0101】実施例8

実施例1で用いた高分子分散剤ポリビニルアルコールG

スチレン	70部
n-ブチルメタアクリレート	30部
ポリプロピレンワックス	3部
(ビスコール550P、三洋化成製)	
カーボンブラック	5部
(プリンテックス150T、デグサ社製)	
帯電制御剤	1部
(スピロンブラックTRH、保土ヶ谷化学製)	
2,2-アゾビスイソブチロニトリル	2部

直径 1.5 mm のスチールビーズを充填し、容量 1500 cc 、ディスク周速 10 m/sec に設定した高速ビーズミルを用いて、上記成分を粉碎、混合して重合性単量体組成物を得た。

【0107】次いで、ポリビニルアルコールGH-23(日本合成化学工業製)を2重量%溶解した蒸留水に上記重合性単量体組成物を投入し、TK式ホモミキサーを用いて高剪断攪拌して重合性単量体組成物の液滴を造粒した以外は、実施例1と同様に重合を行い重合トナー粒子を得た。

【0108】得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $3\text{ }\mu\text{m}$ であり、また体積固有抵抗は $1.26 \times 10^{10}\text{ }\Omega$

H-23 に替えて難水溶性金属塩リン酸カルシウム3.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして重合を行い、重合トナー粒子分散液を得た。この際のポリプロピレンワックスの粒径は、D50が $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 、D90が $8.2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0102】得られた重合トナー粒子分散液について、脱水、塩酸水(1重量%)による酸洗浄を3回、水洗操作を3回繰り返す、リン酸カルシウムを除去した後に乾燥して、平均粒径約 $10\text{ }\mu\text{m}$ のトナー粒子を得た。

【0103】このトナーを用いて、実施例1と同様の評価を行ったところ、体積固有抵抗は $1.20 \times 10^{11}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象も 240°C まで発生しなかった。

【0104】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、実施例1の結果と同様に初期の印字品質が保たれ、良好な結果が得られた。

【0105】比較例1

重合性単量体組成物中にポリオレフィンワックスを添加しなかった以外は、実施例1と同様に重合トナーを製造し、評価した。この結果、得られた重合トナー粒子の平均粒径は約 $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、体積固有抵抗は $3.16 \times 10^{11}\text{ }\Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、オフセット現象は 120°C から 240°C の温度範囲で発生し、2万枚の印字評価はできなかった。

【0106】比較例2

・ cm と低かった。このトナー粒子を電子顕微鏡により観察したところ、トナー粒子中にカーボンブラックの凝集塊が存在しており、このため体積固有抵抗が低いことが判明した。また、オフセット現象は 220°C で発生した。

【0109】更に、このトナーを用いて実施例1と同様に2万枚印字したところ、初期より印字濃度が低く、3000枚印字したところで、現像ブレードにフィルミングが生じ、画像はカスレてしまった。

【0110】以上の結果をまとめて表1に示した。

【0111】

【表1】

画像特性評価結果

項目 試料	ビーズ径 (mm)	ビーズ密度 (g/cm ³)	ポリオレフィン粒径		トナー粒径 (μm)	体積固有抵抗 (Ω・cm)	画像特性				
			D50 (μm)	D90 (μm)			画像濃度	カブリ	耐久性	オフセット温度 (°C)	
実施例 1	1.5	7.8	3.3	7.8	12	1.00×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
実施例 2	1.5	7.8	2.8	6.5	12	1.05×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
実施例 3	1.5	7.8	4.0	8.7	12	3.16×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
実施例 4	1.5	7.8	3.8	8.5	11	1.26×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
実施例 5	1.5	7.8	3.5	8.0	10	2.00×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
実施例 6	0.3	6.0	6.4	16.7	13	1.00×10 ¹¹	○	○	×	200°C	
実施例 7	1.5	1.6	8.6	24.9	16	1.26×10 ¹¹	○	○	×	180°C	
実施例 8	1.5	7.8	3.5	8.2	10	1.20×10 ¹¹	○	○	○	240°C以上	
比較例 1	-	-	-	-	10	3.16×10 ¹¹	オフセット発生のため評価できず				120 ~ 240
比較例 2	1.5	7.8	-	-	13	1.26×10 ¹⁰	×	△	×	220°C	

【0112】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、重合性単量体中であらかじめポリオレフィンワックスを湿式粉碎した後に、着色剤を添加し混合、分散して懸濁重合させる工程を含む静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。

【0113】本発明のトナーの製造方法によれば、ポリオレフィンワックスを含有する重合トナー中の各構成成分（着色剤等）の分散性の向上に基づき、定着性および現像性に優れ、しかも感光体や現像ブレードへのフィル

ミングのない耐久性能に優れた重合トナーが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非磁性一成分現像剤が適用可能な現像装置および現像方法の一実施態様を示す模式断面図である。

【符号の説明】

1…感光体、2…現像ロール、3…現像ブレード、4…現像剤、5…現像剤容器、6…攪拌棒、7…クリーニングブレード、8…廃トナーボックス、9…チャージャ線、10…光信号・光画像、11…転写チャージャ線、12…定着ロール、13…現像剤支持部材（紙等）。

【図1】

